

萃取色谱分离偶氮氯膦-mN光度法测定矿石中铈

广东省地质局第九实验室

叶年咏

本文提出以 P_{507} 为固定相, 盐酸为流动相的萃取色谱法把铈从溶液中分离出来, 以偶氮氯膦-mN与铈的高灵敏度显色反应进行比色。本法灵敏度 $\epsilon = 7.8 \times 10^4$ 。

实验部分

色谱柱: $\phi 8 \times 120 \text{ m/m}$

硅烷化硅球100—120目(上试一厂出品)

P_{507} (上海有机化学所实验工厂)

偶氮氯膦-mN 0.05%水溶液

杂质洗除液: 5% NH_4Cl , 2% 磺基水杨酸, 1%

抗坏血酸, 调至 $\text{pH}2-3$

铈、镧、镨标准液: 用光谱纯的氧化铈、氧化镧、氧

化镨配成每毫升含10微克的酸性溶液(0.1N HCl)。

条件实验: 偶氮氯膦-mN与铈的络合物在670毫微米处有最大吸收峰; 络合物稳定时间为8小时。在文献[1]基础上, 经过实验表明测试最佳条件为1:1磷酸1—3毫升, 10%草酸4—8毫升, 焦磷酸钠2—10毫升, 0.05%显色剂2—4毫升。按此拟定了实验方法, 在25毫升容量瓶中, 分别加入2毫升1:1磷酸, 5毫升10%草酸, 5毫升5%焦磷酸钠, 标准溶液含10微克铈, 2毫升0.05%偶氮氯膦-mN, 以水稀至刻度摇匀, 在72型分光光度计上, 670毫微米处, 2厘米比色皿, 试剂空白为参比, 测其消光。

P507-HCl体系分离试验

1. 装柱: 在50毫升干烧杯中, 加入1.6毫升

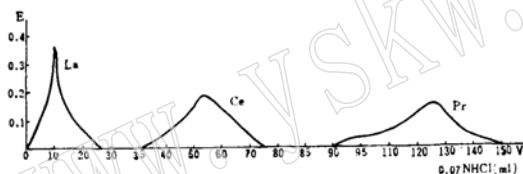


图1 铈、镧、镨分离曲线

P_{507} , 加3—4毫升石油醚轻轻混匀, 加入2.0克硅烷化硅球, 再轻轻摇匀, 在红外灯下烘干并不时翻动, 直至硅球呈松粒状并无石油醚气味为止。

向烧杯内加入4—5毫升浓盐酸, 搅均匀立即加入30毫升水, 并不断搅拌至硅球全部下沉。用倾泻法将硅球转入柱内, 用水洗至硅球呈微酸性, 最后用 $\text{pH}2-3$ 的水平衡柱子。

2. 铈、镧、镨的洗脱曲线

文献[2]指出在 $\phi 8 \times 120 \text{ m/m}$ 的色谱柱上, 以 P_{507} -HCl体系分离稀土时, 用0.07N HCl洗脱铈组稀土是适宜的。将预备好的色谱柱在50℃时恒温10分钟, 往柱上加入铈、镧、镨标准溶液各20微克, 调节流速为0.5毫升/分, 待试液流至齐柱床后, 用0.07N HCl洗脱三元素, 分离曲线见图1。

3. 干扰试验: 在10微克铈的色谱柱上, 分别

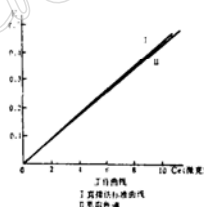


图2 铈的工作曲线

加入 Fe^{3+} 10毫克, Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , V^{5+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- 各5毫克, Sm^{3+} 4毫克, W^{6+} , Mo^{6+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Be^{2+} 各3毫克, Sn^{4+} 2毫克等干扰离子, 在10毫升洗除液淋洗后, 测得铈的回收率近100%。

矿石分析流程

称取0.1克矿样于刚玉坩埚中加3—4克 Na_2O_3 拌匀, 表面复盖一层 Na_2O_3 , 放入已升温到700℃的马弗炉内熔融10分钟, 取出冷却后, 放入已加2毫升30% H_2O_2 和1毫升氯化镁(每毫升等于10毫克氯化镁)的250毫升烧杯中, 用100毫升10%三乙醇胺提取, 加入0.1M EDTA溶液1毫升和乙二胺(液)1毫升摇匀。在电板上煮沸10分钟, 加少许纸浆作载体, 冷却至室温。

用中速滤纸过滤,以2%三乙醇胺和2%NaOH混合液洗烧杯及沉淀各4—5次,水洗2次。

沉淀以热1:4 HCl溶解于100毫升容量瓶中,体积约70毫升左右,冷却后加少许抗坏血酸(固体),滴甲酚红(0.5%),用1:1氨水和1:9 HCl调至红色刚退去,加入10%—氯乙酸5毫升,以水冲至刻度摇匀备用。

分取上述部分工作溶液于已恒温的色谱柱上,以0.5ml/分流速上柱,待试液流齐柱床时,加入10毫升杂质洗除液洗杂质,然后用2毫升0.07N HCl洗柱壁一次,然后接上0.07NHCl洗脱酸储液瓶,调节流速1.0毫升/分,收集35毫升溶液弃去,再继续收集40毫升试液于50毫升容量瓶中,以0.07N HCl稀释至刻度摇匀,分取10毫升溶液于25毫升容量瓶中,同标准系列条件比色测定铈。

标准曲线的绘制

A 直接法

吸取铈标准0、2、4、6、8、10微克于25毫升容量瓶中,按实验方法测定消光。

B 萃取色谱分离法

吸取铈标准0、2、4、6、8、10微克,按色谱分离的洗脱曲线手续分别洗脱,将各洗脱液置于50毫升烧杯中,在电热板上蒸到10毫升左右,再倒入25毫升容量瓶中,按实验方法测定消光,绘制工作曲线见图2。

从图2可见,经色层分离的工作曲线和不经分离的标准曲线斜率一致,吸光度近似,应用时可不经分离。

矿石分析结果对照

样品号码	本法铈%	X荧光光谱法铈%
B012	2.500	2.421
7304	0.440	0.423
7306A	0.920	0.913
7306B	0.570	0.567
73A7B—11	0.250	0.246

本法对73AB—11样品进行11次分析,求得标准偏差为0.083

参考文献

- 1 上海师大吴斌才等《理化检验》(2) (1980)。
- 2 彭春霖等P507—HCl体系萃取色谱分离稀土的研究《分析化学》8 (6) 491 (1980)。

Spectrophotometric Determination of Cerium in Minerals and Rocks with Chlorophosphonazo-mN by the Separation of Extraction Chromatography

Ye Nianying

A new column extraction chromatographic method with p507 as stationary phase, silicon-treated porous silica-gel bead as carrier and dilute hydrochloric acid as a mobile phase is suggested for the separation of cerium from minerals and rocks. By using oxalic acid, sodium pyrophosphate and phosphoric acid as masking agents, for other elements cerium were determined with chlorophosphonazo-mN. More than twenty kinds of foreign ions of 5 mg do not interfere in the determination.